

EVALUACION CINETICA DE LA DESORCION DE BASES EN SUELO: CON CARGA PERMANENTE Y VARIABLE. COMPARACION CON EL METODO DE LA PASTA SATURADA

C. D. Arbelo, J. M. Hernández-Moreno y J. E. García

Departamento de Edafología y Geología de la Universidad de La Laguna.

RESUMEN

El fenómeno de desorción de bases ha sido estudiado por aplicación del modelo cinético de percolación continua en columna de suelo con flujo variable de solución de ataque para dos tipos de suelos: un suelo ándico (Typic Dystrandept) y un suelo fersialítico con características vérticas (Typic Hapludult).

La desorción por percolación continua en columna de suelo, se aproxima a los valores de equilibrio en un tiempo de residencia relativamente corto (24 h), una vez alcanzado el estado estacionario, a los quince días de iniciación de la experiencia.

La cantidad de cationes alcalinos desorbidos en el caso del suelo ándico es muy elevada a pesar de la alta desaturación aparente del suelo.

Los resultados indican que el método de la pasta saturada conduce a una infraestimación del fenómeno desorptivo en comparación con el método cinético y con pasta con una relación sólido-solución más pequeña, en los casos estudiados.

Palabras clave: Desorción de bases, cinética, capacidad de cambio catiónico, reactores de percolación.

SUMMARY

KINETIC EVALUATION OF BASE DESORPTION ON SOILS WITH PERMANENT AND VARIABLE CHARGE. COMPARISON WITH THE SATURATED PASTE METHOD

The desorption phenomenon in soils has been studied by application of the kinetic model of continuous percolation in soil column and variable flow of solution for two soil types: andic (Typic Dystrandept) and udalf with vertic characteristics (Typic Hapludult).

The equilibrium level of the desorption is obtained relatively quickly, 24 hours of residence time after fifteen days from the beginning of the experiment.

The quantity of alkaline cations desorbed from the andic soil are extremely high, despite the exchange complex is apparently very desaturated.

The results indicate that the standard method of the saturated paste for andic soils underestimates the desorption phenomenon as compared to both the kinetic and more diluted paste methods.

Key words: Bases desorption, Kinetic, cation exchange capacity, percolation reactors.

INTRODUCCION

Los modelos físico-químicos más utilizados en la interpretación del desplazamiento miscible de solutos adsorbidos en el complejo de cambio del suelo: el convectivo-dispersivo (CD) propuesto por Biggar y Nielsen (1962) y el del agua móvil inmóvil (MIM) de Van Genuchten y Wierenga (1976), desarrollados posteriormente por Elrick *et al.* (1987) y Schulín *et al.* (1987) entre otros, tienen, por su carácter teórico, un significado experimental limitado, particularmente en lo que se refiere a las relaciones sólido/solución empleadas, conducentes a una sobreestimación del fenómeno (Carski y Sparks, 1985).

Otros efectos se derivan del manejo mecánico del suelo empleado en el experimento, que induce un fenómeno de alta solubilidad descrito por Boyer (1954) y Van Lier *et al.* (1960) para el cuarzo y generalizado por

Tregan (1961) para los silicatos, de forma que la concentración disminuye a lo largo del experimento hasta alcanzar una velocidad constante o estado estacionario de la reacción.

La aplicación del modelo cinético de percolación continua en columna de suelo en el estudio de los fenómenos de transferencia suelo-solución guarda una estrecha relación con las condiciones de reacción que gobiernan el fenómeno en el medio natural (García Hernández, 1981).

La hipótesis del estado estacionario de la reacción, tal que la superficie se encuentre en equilibrio con la solución del suelo, se alcanza una vez que la concentración de solutos en la solución de alteración es constante en el transcurso de la experiencia independientemente del tiempo de residencia elegido (García Hernández, 1982).

MATERIALES Y METODOS

El dispositivo experimental se basa en el funcionamiento del reactor químico de sección constante y flujo continuo sin agitación (Fig. 1). Ha sido aplicado al estudio de la cinética de la reacción de alteración por Delmas (1979) y ampliado por García Hernández (1981, 1982) y González Bonmati *et al.* (1985).

El sistema se compone de seis reactores cilíndricos de teflón, en cuyo interior se coloca el material objeto de estudio y colocados verticalmente en un baño a temperatura constante (25 ± 0.1 °C). Un sistema de microbombas impulsa la

solución de ataque, de composición definida, por la parte superior de los reactores. Esta solución percola a través del reactor y es recogida a la salida para proceder a su análisis. (Fig. 1).

La solución de ataque empleada fue agua desmineralizada de conductividad entre 2×10^{-4} y 3×10^{-4} S m^{-1} , saturada de CO₂ y con un pH de 4.9. La solución de alteración se recoge a la salida del reactor en un recipiente de polietileno.

El tiempo de residencia de la solución de ataque en el reactor y la concentración a la salida del reactor

son función del volumen de poros y del flujo de la solución de percolación.

Se puede obtener una ecuación que relaciona estos parámetros

$$V_{po} = V_{ap} - V_r$$

$$V_{po} = m (1/\rho_{ap} - 1/\rho_r)$$

$$t_r = V_{po}/Q = m (1/\rho_{ap} - 1/\rho_r) / Q \quad (\text{ec. 1})$$

Donde V_{po} = Volumen de poros.

V_{ap} = Volumen aparente.

V_r = Volumen real.

m = masa de suelo.

ρ_{ap} = densidad aparente.

ρ_r = densidad real.

Q = flujo de la solución de percolación.

t_r = tiempo de residencia.

Hemos elegido para este estudio dos suelos: uno arcilloso de tipo fersialítico, Fargas (Tabla 2), con carga permanente importante, configurada por un complejo de cambio con predominio de illita y metahalosita, y otro con marcado carácter

ándico con una parte importante de carga variable, derivada de la presencia de minerales alofánicos, La Esperanza (Tabla 1).

La densidad real se determinó por el método del picnómetro con éter de petróleo y la densidad aparente por adsorción de N_2 según el método BET.

La masa de suelo introducida en los reactores fue de 25 g de suelo seco a 105 °C. Sin embargo, en el caso del suelo ándico, para evitar la perturbación de las estructuras y propiedades relacionadas de los minerales alofánicos, éste se secó al aire, añadiendo el peso de agua equivalente resultado de la toma en consideración de la pérdida de humedad hasta 105 °C (50.2 %).

En nuestro caso particular por aplicación de la ec. (1):

$$t_r = 13.77/Q \quad (\text{suelo La Esperanza}).$$

$$t_r = 2.09/Q \quad (\text{suelo Fargas}).$$

Donde Q viene expresado en $\text{cm}^3 \text{h}^{-1}$ y t_r en h.

Paralelamente se compararon los resultados con los obtenidos con el método de la pasta saturada y el método de Gillmam y Bell (1978).

RESULTADOS Y DISCUSION

La aplicación del modelo cinético de percolación conduce a los resultados experimentales reflejados en la Tabla 3 y las figuras 2 y 3. Estos resultados son la media de una decena de datos experimentales obtenidos diariamente y con una desviación típica que no supera el 4% en concentraciones y el 2% en tiempos de residencia, una vez que el

sistema de reactores ha alcanzado el régimen estacionario de funcionamiento (unos quince días en ambos casos).

Una constatación interesante resulta de la elevada disolución del silicio (Tabla 3) que lleva aparejado el fenómeno de desorción. La aplicación del método cinético - colorimétrico de Alexander (1953) para el

TABLA 1

Características del suelo La Esperanza.

	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	Complejo de cambio (cmol _c kg ⁻¹)					
			Ca	Mg	K	Na	CCC*	Ca + Mg/Na + K
La Esperanza (Hor. Bw)	5.7	5.7	3.2	1.9	0.6	0.7	48.2	3.9

Pasta saturada y diferentes extractos.

	pH	C. E. × 10 (S m ⁻¹)	Ca	Mg	K	Na	Σ cat.
			(cmol _c kg ⁻¹)				
Pasta	6.7	0.386	0.06	0.02	0.006	0.08	0.17
1:5	6.4	0.118	0.17	0.06	0.05	0.30	0.58
1:10	6.4	0.129	0.34	0.16	0.07	0.37	0.94

* Obtenidas por el método del acetato amónico 1N pH 7.
Valores expresados en cmol_c kg⁻¹.

TABLA 2

Características del suelo Firgas.

	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	Complejo de cambio (cmol _c kg ⁻¹)					
			Ca	Mg	K	Na	CCC*	Ca + Mg/Na + K
Firgas	6.1	4.1	3.3	6.4	0.5	2.5	38.5	3.2

Pasta saturada y diferentes extractos.

	pH	C. E. × 10 (S m ⁻¹)	Ca	Mg	K	Na	Σ cat.
			(cmol _c kg ⁻¹)				
Pasta	6.5	0.668	0.12	0.07	0.01	0.21	0.41
1:5	6.1	0.208	0.09	0.09	0.02	0.77	0.97
1:10	6.0	0.124	0.13	0.11	0.02	1.08	1.34

* Obtenidas por el método del acetato amónico 1N pH 7.
Valores expresados en cmol_c kg⁻¹.

TABLA 3

Resultados correspondientes a la cinética de desorción.

A) LA ESPERANZA.

tr	Si (OH) ₄	Na	K	Ca	Mg	pH
0.21	92.6	1.3	5.9	27.0	20.8	6.50
0.99	56.5	6.9	38.4	65.0	55.8	6.80
1.14	62.9	5.6	42.5	65.5	51.7	6.88
2.79	58.7	7.8	39.5	63.0	55.0	6.92
4.25	57.6	5.6	40.8	73.5	63.3	6.94
25.67	69.9	35.2	81.3	110.5	82.5	6.97

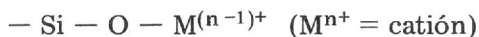
B) FIRGAS.

tr	Si (OH) ₄	Na	K	Ca	Mg	pH
0.04	55.5	—	6.1	5.0	12.5	5.03
0.57	110.4	10.4	5.4	5.5	15.8	5.15
1.67	136.4	105.2	8.7	8.0	17.5	5.18
2.79	153.1	214.3	10.2	9.0	24.0	5.22
7.74	195.8	360.9	19.5	27.5	47.5	5.35
14.9	225.0	426.1	18.7	13.0	38.3	5.37

tr = tiempo de residencia (h).

Todos los valores son expresados en mmol_c m⁻³.

estudio del grado de polimerización de la sílice disuelta muestra que en todos los casos la formación del complejo sílico-molibdico se produce antes de los dos minutos, lo que demuestra que la sílice disuelta está exclusivamente en forma de monómero Si (OH)₄. Todo ello hace pensar que la desorción transcurre según un mecanismo en el que intervienen de alguna manera, complejos catiónicos entre la sílice y las bases de cambio del tipo:



que facilitan la hidrólisis de los enla-

ces Si—O—Si simultáneamente a la de los enlaces Si—O—M en el transcurso del fenómeno desortivo, lo que explicaría la elevada cantidad de bases desorbidas en el caso del suelo ándico (La Esperanza) (Fig. 2).

En ambos casos puede observarse que la desorción es un proceso relativamente rápido que se aproxima al estado de equilibrio en un tiempo reducido, unas 24 horas como tiempo de residencia, una vez alcanzado el estado estacionario (unos quince días en ambos casos).

El balance de bases y H⁺ durante la desorción en los dos suelos puede deducirse de los valores relativos de

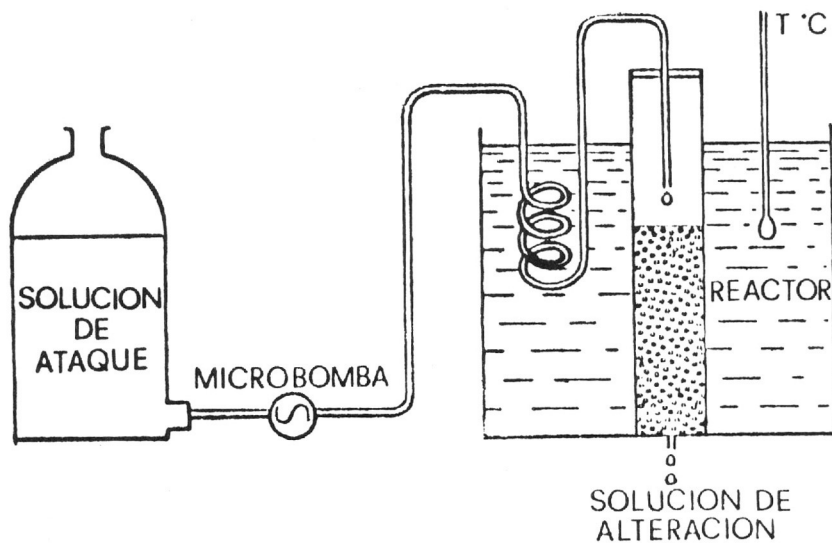


FIG. 1.—Esquema del dispositivo experimental.

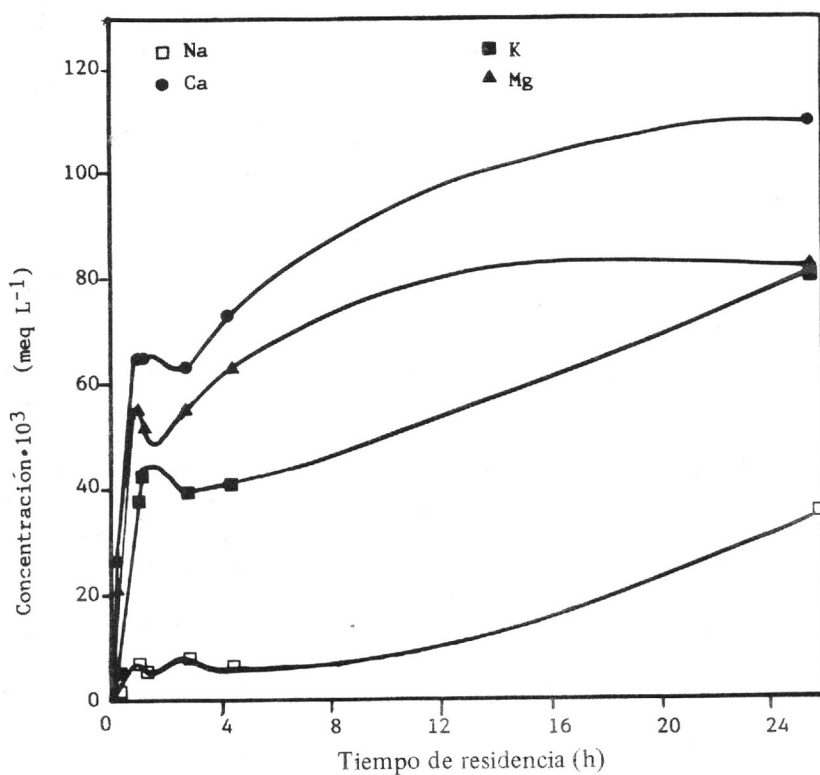


FIG. 2.—Cinética de la desorción de bases en el suelo La Esperanza.

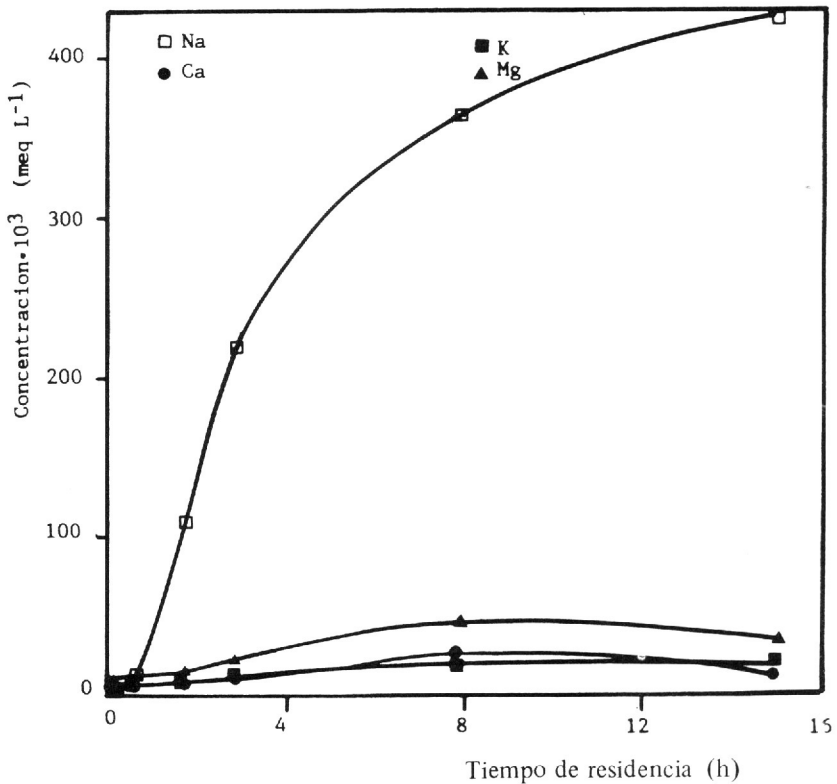
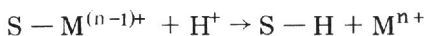


FIG. 3.—Cinética de la desorción de bases en el suelo Firgas.

ambos parámetros en la cinética del proceso, obteniéndose los valores de la Tabla 4. Puede observarse una notable desproporción entre ambas magnitudes, especialmente significativo en el caso del suelo ándico (La Esperanza) francamente desaturado en bases (S/T (%) = 13). Parece pues indicado pensar que la desorción de bases esté favorecida por intercambios selectivos del tipo:



S = Superficie.

M = Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ .

similares a los descritos por Thomassin (1984) para vidrios sintéti-

cos de composición basáltica y andesítica y por García Hernández (1986) para cenizas naturales de composición basáltica y fonolítica.

Por otra parte, si comparamos la desorción relativa de elementos alcalinos y alcalino-térreos durante el proceso de desorción (Figs. 4 y 5) vemos que existe una correlación aceptable entre ambos parámetros especialmente en el suelo con carga variable. En ambos casos estas relaciones son inferiores a las deducidas de la relación alcalino-térreos/alcalinos en el complejo de cambio (Tablas 1 y 2). Todo ello sugiere la existencia de un segundo tipo de reacciones:

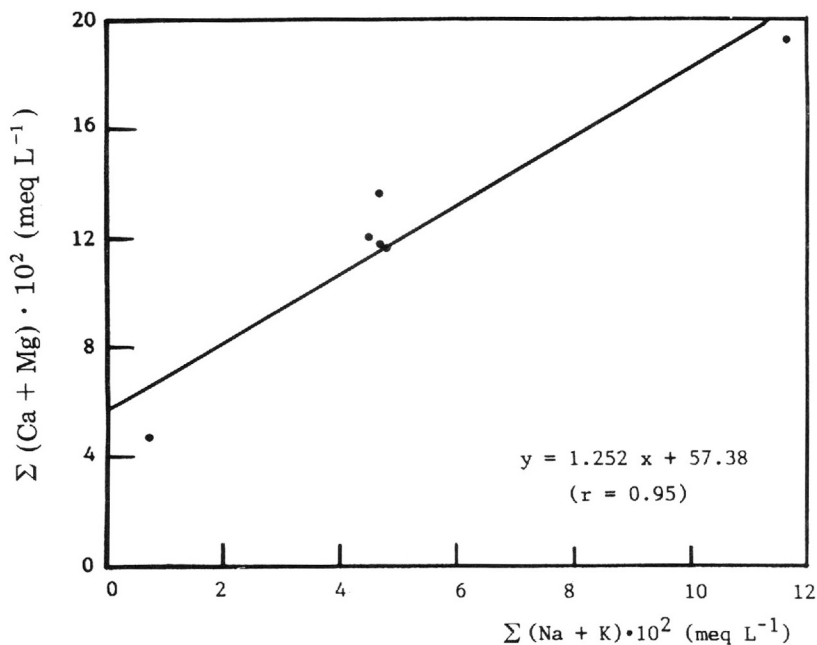


FIG. 4.—Relación entre cationes alcalino-térreos y alcalinos en el suelo La Esperanza.

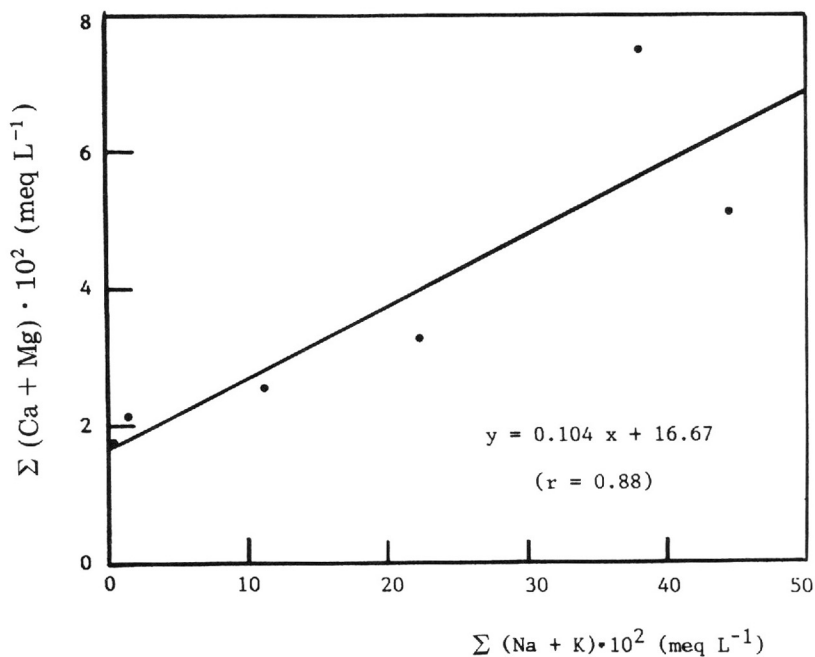


FIG. 5.—Relación entre cationes alcalino-térreos y alcalinos en el suelo Firgas.

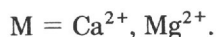
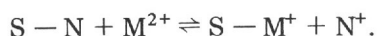
TABLA 4

Relación entre el incremento de bases y protones en la solución de alteración.

	$\Delta \Sigma \text{Bases} $ (mol _c m ⁻³)	$-\Delta \text{H}^+ $ (mol _c m ⁻³)
La Esperanza (1)	0.255	2.1 x 10 ⁻⁴
Firgas (2)	0.472	5.1 x 10 ⁻³

(1) = $\Delta((t_r = 25.67) - (t_r = 0.21))$.

(2) = $\Delta((t_r = 14.9) - (t_r = 0.04))$.



que explicarían la correlación observada entre la desorción del sodio y potasio respecto de la de calcio y magnesio, especialmente significativa en el caso del suelo ándico (La Esperanza) pobre en elementos alcalinos (Tabla 3).

Los resultados obtenidos para los dos suelos aplicando el método de Gillman y Bell (1978), para distintas relaciones sólido/solución (Tablas 1 y 2), muestran un aumento de bases desorbidas al disminuir la relación sólido/solución.

Si comparamos los valores obtenidos en pasta saturada y para la relación sólido/solución más diluida (1/10), con los correspondientes en los reactores de percolación para análogo tiempo de reacción (8 h. (Tabla 5), vemos que los valores para el extracto 1/10 y los reactores son similares y reflejan la lógica dinámica del suelo ándico: insaturado en bases, y con valores de los cationes desorbidos inferiores al suelo con complejo de cambio dominado por la carga permanente (s. fersialítico).

Todo ello hace pensar que el método de la pasta saturada resulta, en nuestro caso, poco apropiado en la estimación de la desorción catiónica particularmente para el suelo ándico

TABLA 5

SUELO	PASTA SAT.	EXT. 1:10	REACT. (8 h)*
La Esperanza	0.17	0.94	0.82
Firgas	0.41	1.34	1.82

Valores expresados en cmol_c kg⁻¹.

* Valores interpolados en la curva cinética de disolución.

CONCLUSIONES

La aplicación del modelo cinético de percolación continua en columna de suelo, resulta un método apropiado para el estudio de la desorción de bases en suelos.

La naturaleza de la información, tanto en lo que se refiere al paralelismo existente entre el modelo experimental y la dinámica del perfil edáfico, como por el seguimiento simultáneo de la cinética de disolución-desorción de todos los elementos móviles, revela las buenas perspectivas del modelo como método no rutinario en la elucidación

de los mecanismos de transferencia suelo-solución.

Cuantitativamente, la desorción de bases es importante, particularmente para el caso de los cationes alcalinos.

El método de la pasta saturada infravalora el fenómeno desortivo en el andosol estudiado, resultando más apropiado, el empleo de relaciones sólido/solución más pequeñas, concretamente la 1/10 por su buena correlación con el modelo experimental.

BIBLIOGRAFIA

- ALEXANDER, G. B., 1953. The reaction of low molecular weight silicic acids with molybdic acid. *J. Am. Chem. Soc.*, 75: 5655-56.
- BIGGAR, J. W. and NIELSEN, D. R., 1962. Miscible displacement III. Theoretical considerations. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 26: 216-221.
- BOYER, A. F., 1954. Influence des traitements mécaniques sur les propriétés superficielles du quartz. *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, 77: 1116-1125.
- CARSKI, T. H. and SPARKS, D. L., 1985. A modified miscible displacement technique for investigating adsorption-desorption kinetics in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49: 1114-1116.
- DELMAS, A. B., 1979. Etude expérimentale du phénomène de dissolution des sels et des silicates. Approche cinétique. Thèse de doctorat d'Etat. Univ. Paris VI.
- ELRICK, D. E., CLOTHIER, B. E. and SMITH, J. E., 1987. Solute transport during absorption and infiltration: a comparison of analytical approximations. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51: 282-286.
- GARCIA HERNANDEZ, J. E., 1981. Interpretación cinética de la géochimie de l'altération de la silice à basse température (25° C). Thèse. Serv. Publications INRA (Versailles).
- GARCIA HERNANDEZ, J. E., 1982. Modelos dinámicos en el estudio de la génesis del suelo. *An. Edafol. Agrobiol.*, 41: 1195-1207.
- GARCIA HERNANDEZ, J. E., 1986. Experimental weathering of basaltic ash at 25° C in H₂O and (NH₄)₂ Ox 10⁻⁴ M. *Transactions XIII Congress of the Int. Soc. of Soil Sci.* 4: 1448.
- GILLMAN, G. P. and BELL, L. C., 1978. Soil solution studies on weathered soils from tropical North Queensland. *Aust. J. Soil. Res.*, 16: 67-77.

- GONZALEZ BONMATI, J., VERA, P. and GARCIA HERNANDEZ, J. E., 1985. Kinetic study of the experimental weathering of augite at different temperatures. *Cater Supplement*, 7: 47-61.
- SCHULIN, R., WIERENGA, P. J., FLUHLER, H. and LEUENBERGER, J., 1987. Solute transport through a stony soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51: 36-41.
- THOMASSIN, J. H., 1984. Etude expérimentale de l'altération des verres silicatés dans l'eau douce et milieu océanique. Apport des méthodes d'analyse de surface des solides. Thèse Doctorat d'Etat. Université d'Orléans.
- TREGAN, R., 1961. Détermination de l'altérabilité spécifique en solution des minéraux silicatés. Tesis Doc. Univ. Toulouse.
- VAN LIER, J. A., BRUYN, P. L. and OVERBEEK, J. G., 1960. The solubility of quartz. *J. Phys. Chem.*, 64: 1675-1682.
- VAN GENUCHTEN, M. TH. and WIERENGA, P. J., 1976. Mass transfer studies in sorbing porous media. I. Analytical solution. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 40: 473-480.

Recibido: 9-1-90
Aceptado: 22-4-90